

### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11189701 A

(43) Date of publication of application: 13 . 07 . 99

(51) Int. CI

C08L 55/00

C08G 18/63

C08L 61/20

// C08F290/06

C09D 5/00

C09D 5/16

C09D155/00

C09D161/20

(21) Application number: 10272508

(22) Date of filing: 09 . 09 . 98

(30) Priority:

20 . 10 . 97 JP 09304844

(71) Applicant:

**TOAGOSEI CO LTD** 

(72) Inventor:

**MORI YOSHIO KOJIMA SHIRO** 

### (54) CURABLE COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a two-pack type curable composition suitable as a stain- resistant coating agent or a stain-resistant coating material having properties of being hardly stuck with dust in the atmosphere, stain by rainwater, graffiti, bill, etc.

SOLUTION: This curable composition comprises a graft

copolymer composed of a unit based on a silicone-based macromonomer as a branch polymer and a vinyl polymer as a truck polymer, containing a hydroxyl group and a carboxyl group in the vinyl polymer and a curing agent. The curing agent is a polyfunctional isocyanate, a block iscoyanate of an amino resin.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



# (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平11-189701

(43)公開日 平成11年(1999)7月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号		FΙ	•					
C08L 55/00			C08L 5	5/00					
C 0 8 G 18/63			C08G 1	8/63			Z		
C08L 61/20			C08L 6	1/20					
// C08F 290/06			C 0 8 F 29	0/06					
C 0 9 D 5/00			C 0 9 D	5/00			Z		
		審査請求	未請求 請求項	頁の数3	FD	(全	7 頁)	最終頁に	続く
			1						
(21)出願番号	特願平10-272508		(71)出願人	000003	034				
				東亞合	成株式	会社			
(22)出願日	平成10年(1998) 9月9日			東京都	港区西	新橋1	丁目14	番1号	
			(72)発明者	森嘉	男				
(31)優先権主張番号	特願平9-304844			愛知県	名古屋	市港区	船見町	1番地の1	東
(32)優先日	平 9 (1997)10月20日			亞合成	株式会	社名古	屋総合	研究所内	
(33)優先権主張国	日本(JP)		(72)発明者	児島	史郎				
				愛知県	名古屋	市港区	船見町	1番地の1	東
				亞合成	株式会	社名古	屋総合	研究所内	

# (54) 【発明の名称】 硬化性組成物

## (57)【要約】

【課題】 大気中の粉塵、雨水による汚れ、落書き、貼紙等が付着し難い性質を有する耐汚染コーティング剤または耐汚染塗料として好適な2液型の硬化性組成物の提供。

【解決手段】 シリコーン系マクロモノマーに基づく単位を枝ポリマーとし、ビニル重合体を幹ポリマーとするグラフト共重合体であって、該ビニル重合体中にヒドロキシル基およびカルボキシル基を含むグラフト共重合体ならびに硬化剤からなる硬化性組成物。 さらには、該硬化剤が、多価イソシアネート、ブロックイソシアネートまたはアミノ樹脂である前記硬化性組成物。

【請求項1】 シリコーン系マクロモノマーに基づく単 位を枝ポリマーとし、ビニル重合体を幹ポリマーとする グラフト共重合体であって、該ビニル重合体中にヒドロ キシル基およびカルボキシル基を含むグラフト共重合体 ならびに硬化剤からなる硬化性組成物。

1

【請求項2】 硬化剤が、多価イソシアネート、ブロッ クイソシアネートまたはアミノ樹脂である請求項1記載 の硬化性組成物。

【請求項3】 グラフト共重合体が、枝ポリマーと幹ポ リマーの合計量を基準とする枝ポリマーの割合が0.5 ~30重量%で、カルボキシル基価が0.5~30KO Hmg/gで、かつヒドロキシル基価が80~150K OHmg/gである請求項1または2記載の硬化性組成 物。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコーン系グラ フト共重合体を主成分とする硬化性組成物に関するもの であり、該硬化性組成物から形成される皮膜面は、シリ コーンに由来する耐汚染性を有している。本発明の硬化 性組成物は、耐酸性雨塗料、耐汚染コーティング剤また は耐汚染塗料として好適である。

#### [0002]

【従来の技術】従来から、建物、建材、構造物、自動 車、車両、電気、精密機器等の塗料において、その外観 上の美麗さを付与するだけでなく、水垢、カーボン微粒 子等の大気中の汚染物質が付着し難いかまたは付着して も容易に拭き取ることが出来る性質、または油性もしく は水性インキによる落書き等を容易に消し取ることが出 30 来る性質(一般的に耐汚染性と称されている)が求めら れている。さらに、自動車用塗料等では、酸性雨による 塗膜の侵食問題も顕在化している。従来、被膜に耐汚染 性を与える代表的な技術手段の一つとして、シリコーン を構成成分とする重合体を用いることが知られていた。

【0003】シリコーン含有重合体を用いた耐汚染性コ ーティング剤または塗料のうちでも、基材との密着性に 優れる点で、アクリル酸アルキル系共重合体を幹ポリマ ーとするシリコーン系グラフト共重合体、例えばラジカ ル重合性シリコーンマクロモノマーと (メタ) アクリル 40 酸アルキルを共重合せて得られるシリコーン系グラフト 共重合体からなるコーティング剤等が多く使用されてい た (特開昭 6 1 - 1 5 1 2 7 2 号公報等)。

【0004】しかしながら、従来のシリコーン系グラフ ト共重合体による被膜では、なお耐汚染性が不十分で、 例えば該被膜上に油性インキで書かれた落書き等は長時 間経過すると、それを跡形無く拭き取ることが容易でな かった。また、従来のシリコーン系グラフト共重合体を ウレタンコーティング剤に用いた場合、シリコーンを含

剤溶液を塗布してから塗膜に耐汚染性が発現するまでの 時間が長いという問題があった。その点の改良のため に、有機錫系化合物等の硬化触媒の添加量を多くする と、コーティング剤のポットライフすなわち硬化剤を配 合したコーティング剤の可使時間が短くなるという問題 が発生した。耐汚染性を向上させる手段としては、シリ コーンと併せてポリカプロラクトンを枝ポリマーとする グラフト共重合体が提案されているが (特開平3-28 1516号公報)、この場合も塗膜の完全な硬化までに 長時間を要するという問題は未解決のままであった。

【0005】これに対して、本発明者らは、シリコーン と併せてTg40~160℃のビニル重合体を枝ポリマ ーとし、且つ水酸基を有するビニル重合体を幹ポリマー とするグラフト共重合体からなる架橋塗膜が、耐汚染性 および塗膜の乾燥性のいずれにも優れていることを見出 し、該グラフト共重合体を一成分とするコーティング組 成物に関して、特許出願をしている(特願平8-263 484号)。本発明においても、耐汚染性に優れる2液 硬化型コーティング剤であって、2液混合後のポットラ イフが長く、しかも塗膜の硬化速度の早いコーティング 剤組成物を提供することを課題とした。

#### [0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題 を解決するために鋭意検討した結果、シリコーン単位お よび水酸基を含有する重合体にさらにカルボキシル基を 若干導入することにより、ポットライフが長くしかもイ ソシアネートまたはアミノ樹脂等により強固な硬化が可 能であることを見出し、本発明を完成するに至った。す なわち、本発明は、シリコーン系マクロモノマーに基づ く単位を枝ポリマーとし、ビニル重合体を幹ポリマーと するグラフト共重合体であって、該ビニル重合体中にヒ ドロキシル基およびカルボキシル基を含むグラフト共重 合体ならびに硬化剤からなる硬化性組成物であり、本発 明の好ましい一態様は、枝ポリマーと幹ポリマーの合計 量を基準とする枝ポリマーの割合が0.5~30重量% で、カルボキシル基価(以下酸価という)が0.5~3 OKOHmg/gで、かつヒドロキシル基価(以下水酸 基価という)が80~150KOHmg/gであるグラ フト共重合体を用いる前記硬化性組成物である。

#### [0007]

【発明の実施の形態】以下、本発明について更に詳しく 説明する。本発明におけるグラフト共重合体は、以下に 述べるシリコーン系マクロモノマーおよびビニル単量体 を共重合することにより合成でき、その際、該ビニル単 量体のうちには、カルボキシル基含有ビニル単量体およ びヒドロキシル基含有ビニル単量体が必須成分として使 用される。上記シリコーン系マクロモノマーは、ポリジ メチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリメチ ルフェニルシロキサンおよびポリジフェニルシロキサン まない汎用アクリルウレタンと比較して、コーティング 50 等に代表されるシリコーンの分子の片末端にラジカル重

合性基を有する高分子量単量体であり、その好ましい数 平均分子量は1,000~30,000である。シリコ ーン系マクロモノマーの数平均分子量が、1,000未 満であると被膜の耐汚染性、潤滑性や撥水性等が不足し やすく、一方30,000を越えると透明なグラフト重 合体溶液が得られ難い。シリコーン系マクロモノマーの 末端に結合しているラジカル重合性基としては、(メ タ)アクリロイル基またはスチリル基が好ましい。

【0008】上記シリコーン系マクロモノマーは、公知 の方法により製造することができ、例えばアニオン重合 法によりジメチルポリシロキサンのリビング重合体を合 成ししておき、それと(メタ)アクリル酸ハロゲン化ア ルキルエステルと反応させることにより、末端に(メ タ)アクリロイル基を有するシリコーン系マクロモノマ ーが得られ、さらにトルエン、キシレン等の有機溶剤中 で、pートルエンスルホン酸等の酸触媒の存在下に、末 端にシラノール基を有するポリジメチルシロキサンとγ ーメタクリロキシプロピルトリメトキシシランを付加反 応させることによっても、同様なマクロモノマーを得る ことができる(特開昭58-167606号公報)。グ 20 クリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 ラフト共重合体における上記シリコーン系マクロモノマ ーに基づく枝成分の好ましい割合は、グラフト共重合体 の全構成単位の合計量を基準にして、0.5~30重量 %であり、さらに好ましくは1~20重量%である。シ リコーン系マクロモノマーによる枝成分の割合が、0. 5 重量%未満であると硬化皮膜の耐汚染性、潤滑性等が 低下し、油性インキをはじく性質が不足し易く、一方3 ○重量%を越えると皮膜の硬度が低下し汚染物が付着し 易くなる。

【0009】上記シリコーン系マクロモノマーと共重合 30 させるビニル単量体のうちには、前記のとおり、カルボ\*

\* キシル基含有ビニル単量体およびヒドロキシル基含有ビ ニル単量体が必須である。カルボキシル基含有ビニル単 量体としては、(メタ) アクリル酸、クロトン酸、マレ イン酸、無水マレイン酸およびイタコン酸等が挙げられ る。カルボキシル基含有ビニル単量体の好ましい使用量 は、得られるグラフト共重合体の酸価が0.5~30K OHmg/gとなる量である。さらに好ましいグラフト 共重合体の酸価は、5~20KOHmg/gである。か かる酸価のグラフト共重合体を得るために、カルボキシ 10 ル基含有ビニル単量体として例えばメタクリル酸を用い るなら、グラフト共重合体におけるメタクリル酸単量体 単位の含有割合は、0.08~4.6重量%程度で良 い。グラフト共重合体の酸価が、0.5KOHmg/g 未満であるとグラフト共重合体をウレタン塗料に用いた 場合、皮膜の硬化反応が遅く、耐汚染性が発現されるま での時間が長くなり易く、一方30KOHmg/gを越

【0010】ヒドロキシル基含有ビニル単量体として は、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ) ア 3-ヒドロキシプロピルおよび (メタ) アクリル酸ヒド ロキシブチル等の (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキ ル;下記化1で表される化合物またはその市販品である ブレンマーPE [日本油脂(株)、商品名]; (メタ) アクリル酸ヒドロキシエチルの存在下に、εーカプロラ クトンを開環重合させることにより合成できる下記化2 で表される化合物またはその市販品であるプラクセルF MまたはプラクセルFA [いずれもダイセル化学工業 (株)、商品名〕等が挙げられる。

えると、得られた塗膜の耐水性が劣る。

[0011] 【化1】

$$R^{1}$$
 $CH_{2}=C-C-O-(C_{1}H_{2},O),-H$ 
 $O$ 

(式中、R¹は水素原子またはメチル基であり、iは2または3であり、 また j は 2 ~ 6 0 の整数である。)

[0012]

$$R^{2}$$

$$CH_{2} = C - C - O - R^{3} - O - (C - C_{5}H_{10}O)_{k} - H$$

$$O$$

(式中、 $R^2$  は水素原子またはメチル基であり、 $R^3$  は炭素数  $2\sim4$  のア ルキレン基であり、またkは1~50の整数である。)

【0013】ヒドロキシル基含有ビニル単量体の好まし

い使用量は、グラフト共重合体の水酸基価が80~15

OKOHmg/gとなる量である。さらに好ましいグラ フト共重合体の水酸基価は、90~140KOHmg/ gである。グラフト共重合体の水酸基価が、80KOH mg/g未満であると得られる硬化皮膜の架橋密度が不 足して耐汚染性が不十分となり易く、150KOHmg / gを越えると硬化皮膜の耐衝撃性、加工性および密着 性が低下し易い。かかる水酸基価を与えるヒドロキシル 基含有ビニル単量体の使用量を、グラフト共重合体にお けるヒドロキシル基含有ビニル単量体単位の重量%で表 せば、用いるヒドロキシル基含有ビニル単量体の分子量 によって異なるが、通常1~30重量%である。本発明 においては、ヒドロキシル基含有ビニル単量体として、 上記化1または化2で表される化合物を(メタ)アクリ ル酸ヒドロキシエチルと併用することが好ましい。化1 または化2で表される化合物と(メタ)アクリル酸ヒド ロキシエチルの両方を有するグラフト共重合体は、硬化 剤との反応性に優れ、架橋密度の高い硬化皮膜を形成す ることができる。

【0014】シリコーン系マクロモノマーと共重合させ るビニル単量体のうち、上記のカルボキシル基含有ビニ ル単量体およびヒドロキシル基含有ビニル単量体以外の 単量体(以下その他のビニル単量体という)としては、 (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチ ル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸2 ーエチルヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル および (メタ) アクリル酸イソボルニル等の (メタ) ア クリル酸アルキルエステル;スチレン、α-メチルスチ レンおよびp-メチルスチレン等のスチレン誘導体:N ーメトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-ブトキ シメチル (メタ) アクリルアミドおよびN-イソブトキ シメチル (メタ) アクリルアミド等のN-アルコキシメ チル (メタ) アクリルアミド; (メタ) アクリロニトリ ル、γー(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシ ランおよびγ-(メタ)アクリロキシプロピルトリエト キシシラン等のアクリルシラン系単量体が挙げられる。 さらに、シリコーン系マクロモノマーと共重合させるビ ニル単量体として、所望により、ポリアルキル (メタ) アクリレートまたはその他のビニル重合体を骨格とする マクロモノマー、例えばマクロモノマーAA-6、AS -6またはAA-714等 [東亞合成(株) 製] を使用 しても良い。その他のビニル単量体の好ましい使用量 は、グラフト共重合体における全構成単位の合計量を基 準にして、35~98重量%程度である。

【0015】上記したマクロモノマーおよび各種単量体は、以下に概要を述べる溶液重合法等により、いずれも高反応率で重合して、仕込み割合とほぼ対応する構成を有するグラフト共重合体が得られる。すなわち、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤を重合溶剤として使用し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド等のラジカル発生化合物を用

6

い、60~150℃で重合させる。必要に応じて、n-ドデシルメルカプタン、メルカプト酢酸、チオリンゴ酸、メルカプトエタノールおよびメルカプトプロピオン酸等の連鎖移動剤を適量使用して、得られるグラフト共重合体の分子量を調節しても良い。グラフト共重合体の好ましい分子量は、重量平均分子量で8,000~40,000、または数平均分子量で2,000~20,000である。

【0016】上記グラフト共重合体は、通常有機溶剤溶液として使用される。溶液重合によって得られるグラフト共重合体の有機溶剤溶液は、そのまま硬化性組成物の一方の成分として使用できるが、必要により有機溶剤を、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトンまたはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等に置換しても良い。グラフト共重合体の有機溶剤溶液におけるグラフト共重合体の濃度は、30~60重量%程度が適当である。

【0017】本発明において上記グラフト共重合体を硬 化させるために使用する硬化剤は、該グラフト共重合体 中に存在するヒドロキシル基と反応性の官能基を有する 化合物であり、具体的には、多価イソシアネート、ブロ ックイソシアネートまたはアミノ樹脂等が挙げられる。 多価イソシアネートとしては、トリレンジイソシアネー ト、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレ ンジイソシアネート等のジイソシアネートならびにこれ らのイソシアヌレート型およびビュレット型等が挙げら れる。ブロックイソシアネートとしては、ヘキサメチレ ンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソ シアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレン ジイソシアネート等のポリイソシアネートをメチルエチ ルケトオキシム、アセトキシム、ε-カプロラクタムま たはマロン酸ジエチル等でブロック化させた化合物が挙 げられる。多価イソシアネートまたはブロックイソシア ネート(以下多価イソシアネートと総称する)の好まし い使用量は、グラフト共重合体中の水酸基価1当量に対 し、イソシアネート基0.5~1.5当量の割合であ る。多価イソシアネートとともに硬化反応触媒として、 ジブチル錫ジラウレート等の有機錫化合物を使用しても

【0018】アミノ樹脂としては、メチルエーテル化メラミン、ブチルエーテル化メラミン等のアルキルエーテル化メラミン、メチルエーテル化ベンゾグアナミン、エチルエーテル化ベンゾグアナミンおよびアルキルエーテル化ベンブグアナミンおよびアルキルエーテル化尿素樹脂等が挙げられる。アミノ樹脂の好ましい使用量は、グラフト共重合体100重量部当たり、3~80重量部である

【0019】本発明の硬化性組成物は、前記のとおり、 シリーンに由来する耐汚染性皮膜を形成するため、耐酸 性雨塗料、耐汚染コーティング剤または耐汚染塗料とし て好適である。塗工の対象となる基材としては、金属、 コンクリートおよびプラスチック等が挙げられる。

【0020】以下、実施例および比較例を挙げて、本発 明を更に具体的に説明する。実施例1~3および比較例 1で得られた硬化性組成物は、そのポットライフを評価 するとともに、実施例1に記載した方法によりアルミニ ウム試験片上に皮膜を形成し、得られた皮膜に対して以 下の物性を評価した。また、下記ハ)、ニ)およびホ) の試験は、成膜後常温で7日放置した塗膜について行な った。但し、実施例 $4\sim6$ で得られた硬化性組成物に関 10 せることにより重合を完結させた。 しては、上記の試験片上に同様にして成膜後、140℃ で30分加熱硬化させた塗膜を用いて、下記ハ)、 ニ)、ホ)およびへ)の試験を行った。

【0021】イ) ポットライフ——硬化剤およびグラ フト共重合体溶液を混合して室温で放置し、粘度が3倍 以上に増加するまでの時間を測定した。

ロ) 耐油性インキ汚染性----硬化性組成物を塗布した 後、室温で20時間放置後、赤の油性インキペンで塗膜 上にマークした時のインキのハジキを目視により評価し た。結果は、顕著にはじいた時;○、わずかにはじいた 20 時;△で表した。

ハ) 塗膜硬度----JIS K 5400に規定の鉛

ニ) 耐汚染持続性――試験片を沸騰水中に8時間浸漬 させた後、耐油性インキ汚染性試験を行った。

ホ) 密着性----JIS K 5400に規定の碁盤 目剥離試験。

へ) 耐酸性----カオリンを0.2 重量%の濃度で分散 させたpH=3の硫酸水溶液を、塗膜上に0.1ml滴下し て2時間経過後に、滴下跡が残る温度の下限。

【実施例1】後記の表1 (表中の数値の単位はグラムで ある) に示した単量体を使用して、以下に述べる方法に よりグラフト共重合体(G1)を製造した。すなわち、 撹拌機、還流冷却器、滴下ロート2個、ガス導入管およ び温度計を装備するガラスフラスコに、AK-32を1\* \* 0. 0 gおよびキシレンを49. 8 gそれぞれ仕込み、 140℃に昇温した。次いで一方の滴下ロートから、A K-32と共重合させる単量体の混合液を3時間かけて 滴下しながら、同時に他方の滴下ロートから、2,2'

-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) (以下ABN -Eという) O. 95gをキシレン24. 9gに溶解し た重合開始剤溶液を3時間かけて滴下した。その後さら に、ABN-E0. 47gを含むキシレン溶液8. 8g を1時間かけて滴下し、引き続き30分間反応を継続さ

【0023】得られたグラフト共重合体(G1)の重量 平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー によるポリスチレン換算の重量平均分子量)は、19, 000であり、その酸価は13 (KOHmg/g) であ り、水酸基価は120 (KOHmg/g) であった。得 られたグラフト共重合体(G1)キシレン溶液とポリイ ソシアネート [日本ポリウレタン (株) 製、商品名コロ ネートHX]を、グラフト共重合体(G1)中の水酸基 1 当量当たりインシアネート基1. 1 当量の割合で混合 した。得られた硬化性組成物にさらにジブチル錫ジラウ レート (30 p p m) を加えた後に、アルミテスト板上 にバーコーターで膜厚20ミクロンの皮膜を形成した。 該皮膜について、前述の物性を測定しその結果を表2に 記載した。

#### [0024]

【実施例2~3および比較例1】表1に記載した単量体 を使用して、前記実施例1と同様な方法により、実施例 2ではグラフト共重合体(G2)のキシレン溶液を合成 し、実施例3ではグラフト共重合体(G3)のキシレン 溶液を合成し、また比較例1ではグラフト共重合体(G 4) のキシレン溶液を合成した。得られたグラフト共重 合体キシレン溶液とポリイソシアネートを実施例1と同 様に混合して、硬化性組成物を得た。該組成物について 物性を測定した。

#### [0025]

# 【表1】

30

<b>北京</b> 众从·夕	実施例1 G1	実施例 2 G 2	実施例 3 G 3	比較例 1 G 4
共重合体名	G 1	G 2	G 3	G 4
共重合成分				
AK-32	10.0	5.0	10.0	10.0
フ° ラクセルFM 1	15.0	15.0	15.0	15.0
MAA	2.0	2.0	1. 0	0.0
MMA	22.5	22.5	23.5	24.5
St	22.5	22.5	22.5	22.5
вА	8. 2	13.2	8. 2	8. 2
НЕМА	19.8	19.8	19.8	19.8
以上の合計	100.0	100.0	100.0	100.0

【0026】表1に記載の共重合成分に関する略称は、それぞれ以下の化合物を表す。

AK-32―分子の片末端にメタクリロイル基を有する数平均分子量が20,000のポリジメチルシロキサンマクロモノマー〔東亞合成(株)製〕

MAA――メタクリル酸

MMA----メタクリル酸メチル

S t ーーースチレン

BA---アクリル酸ブチル

HEMA--メタクリル酸ヒドロキシエチル

\* プラクセル FM1 ――下記化3で表される化合物 (ダイセル 化学工業 (株) 製)

[0027]

【化3】

[0028]

\* 【表2】

20

	実施例1	実施例 2	実施例3	比較例 1
ポットライフ (時間)	5	5	4	2
耐油性(/ ) 污染性				
1日後	0	0	0	×
2日後	0	0	0	Δ
4日後	0	0	0	0
<b>強膜硬度</b>	H	2 H	Н	Н
耐汚染持続性	0	0	0	0
密着性;残存(%)	100	100	100	100

#### [0029]

【実施例4~6および比較例2】前記実施例1~3および比較例1において製造したグラフト共重合体(G1)~(G4)および硬化剤としてアミノ樹脂[三井サイテック(株)製、商品名サイメル712〕を使用して、以下のように塗膜を形成した。グラフト共重合体キシレン溶液とアミノ樹脂を、グラフト共重合体の固形分100重量部当たりアミノ樹脂の固形分25重量部の割合で混※

※合した。得られた硬化性組成物にさらに燐酸系触媒を3 Oppmだけ添加した後、アルミテスト板上にバーコータ 40 一で膜厚20ミクロンの皮膜を形成し、140℃で30 分焼き付け硬化させた。得られた塗膜の物性を測定した 結果は、表3に記載のとおりである。

[0030]

【表3】

12

	実施例4	実施例5	実施例6	比較例 2
耐油性インキ 汚染性	0	0	0	Δ
<b>塗膜硬度</b>	H	2 H	Н	Н
耐汚染持続性	0	0	0	Δ
密着性;残存(%)	100	100	100	100
耐酸性 (℃)	6 0	5 5	5 5	5 0

# [0031]

【発明の効果】本発明の硬化性組成物によれば、特定のシリコーン系グラフト共重合体を硬化剤によって硬化させることにより、シリコーン単位を有しかつ架橋度の高い皮膜を形成でき、該皮膜は耐汚染性および耐酸性雨に\*

\*優れており、塗料およびコーティング剤等として好適である。また、本発明の硬化性組成物から得られる硬化皮膜は、耐酸性に優れるため、酸性雨により侵食が問題視されている自動車用塗料としても有用である。

# フロントページの続き

 (51) Int. C1. 6
 識別記号
 F I

 C O 9 D
 5/16

 155/00
 155/00

 161/20
 161/20